

BEST AVAILABLE COPY

CF0 17882

US/k

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   2 月   7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 0 . 3 1 6 6 9  
Application Number:  
[ S T . 1 0 / C ] :            [ J P 2 0 0 3 - 0 3 1 6 6 9 ]

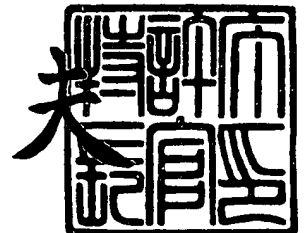
願            人            キヤノン株式会社  
Applicant(s):

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 4 年   2 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 251886

【提出日】 平成15年 2月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 41/00

【発明の名称】 強誘電体薄膜素子およびその製造方法

【請求項の数】 1

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 伊福 俊博

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 松田 堅義

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 福井 哲朗

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 強誘電体薄膜素子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、基板と該基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体薄膜とを備えた構造を有する強誘電体薄膜素子において、該エピタキシャル強誘電体薄膜が、

該エピタキシャル強誘電体薄膜の結晶面のうち該基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ結晶面、該Z結晶面の面間隔を $z$ とし、該エピタキシャル強誘電体薄膜の構成材料のバルク状態でのZ結晶面の間隔を $z_0$ としたとき、

$$z / z_0 > 1.003$$

であり、かつ、該Z結晶面に垂直な該エピタキシャル強誘電体薄膜の結晶面の一つの結晶面をX結晶面、該X結晶面の面間隔を $x$ とし、該エピタキシャル強誘電体薄膜の構成材料のバルク状態でのX結晶面の面間隔を $x_0$ としたとき、

$$0.997 \leq x / x_0 \leq 1.003$$

である結晶構造を有することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、強誘電体薄膜素子に関するものであり、強誘電体薄膜の自発分極が薄膜素子の素子特性向上に関与する素子、例えば、不揮発性メモリ等に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、不揮発性メモリ等の記憶媒体として高性能の強誘電体薄膜を用いた記憶装置(以下強誘電体メモリという)が求められている。強誘電体メモリにおいて最適なデバイス特性および再現性を確保するためには、強誘電体薄膜の自発分極(残留分極)が大きいこと、残留分極の温度依存性が小さいこと、分極反転の繰り返しに対する劣化が小さいこと等が求められる。

【0003】

現在強誘電体材料としては、主としてジルコン酸チタン酸鉛[ $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ]

(PZTと表すことがある) が用いられている。P Z Tは、ジルコン酸鉛とチタン酸鉛の固溶体であるが、ほぼ1 : 1のモル比で固溶したものが、自発分極が大きく、低い電界でも反転することができ、記憶媒体として優れているものと考えられている。P Z Tは、強誘電体相と常誘電体層の間の転移温度(キュリー温度)が300℃以上と比較的高いため、通常の電子回路が使用される温度範囲(120℃以下)では、記憶された内容が熱によって失われる心配は少ない。

#### 【0004】

しかし、PZT薄膜のような優れた強誘電体薄膜であっても、多結晶体からなる強誘電体薄膜では結晶粒界による物理量の錯乱のため、良好なデバイス特性を得ることが困難である。このため、強誘電体素子のデバイス特性を考えた場合、できるだけ完全な単結晶に近いエピタキシャル薄膜が望まれている。

#### 【0005】

また、強誘電体デバイスの高集積化においては、強誘電体薄膜の薄膜化が有効であるが、一般的に、強誘電体薄膜の膜厚を100nm以下にすると、強誘電体薄膜が、エピタキシャル膜である場合においても、強誘電体薄膜の自発分極が失われる傾向にあり、強誘電体薄膜の残留分極や強誘電体薄膜の耐疲労特性の劣化が顕著になる。このため強誘電体薄膜の膜厚を薄くするには、強誘電体薄膜の自発分極を十分大きく保つための工夫が必要となる。

#### 【0006】

強誘電体薄膜の自発分極を大きくする方法として、基板と強誘電体薄膜の熱膨張係数のミスマッチを利用する方法、基板と強誘電体薄膜の格子のミスフィットを利用する方法等が挙げられる。これらの方法を採用すると、強誘電体薄膜に対し圧縮応力が加えられるようにすることができ、これにより強誘電体薄膜の自発分極を大きくすることができる。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、強誘電体薄膜に圧縮応力を加えて自発分極を大きくする従来の方法では、自発分極を大きくすることは可能であるが、強誘電体薄膜の残留分極や強誘電体薄膜の耐疲労特性の劣化は改善されない。これは、強誘電体薄膜の上

記特性の劣化に対しては、強誘電体薄膜面内の基板面方向に加わる応力が大きく関与しており、強誘電体薄膜に従来の方法で大きな圧縮応力を加えると、基板面方向に加わる応力が強誘電体薄膜に作用し、強誘電体薄膜の特性劣化をさらに助長するためと推定されている。

#### 【0008】

また、一般的なヘテロエピタキシャル成長技術では、基板と形成された強誘電体薄膜の境界面近傍域内に生じる基板面方向に加わる応力を小さくすることが好ましい。これは、基板と強誘電体薄膜の結晶格子のミスフィットによって生じる基板面方向に加わる応力が、強誘電体薄膜の膜はがれの一因になっており、上記基板面方向に加わる応力を小さくすることにより膜はがれを防止することができるためであると推定される。

#### 【0009】

本発明は、前記課題を解決するもので、強誘電体薄膜面内の基板面方向に加わる応力が小さいため、強誘電体薄膜素子の特性劣化がなく、かつ、強誘電体薄膜の自発分極が大きく、薄膜化に適した強誘電体薄膜素子を提供することを目的とする。強誘電体薄膜の自発分極が強誘電体薄膜素子の素子特性向上に関与する素子、例えば、不揮発性メモリ等に有効である。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明に係る強誘電体薄膜素子は、少なくとも、基板と該基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体薄膜とを備えた構造を有する強誘電体薄膜素子において、該エピタキシャル強誘電体薄膜が、該エピタキシャル強誘電体薄膜の結晶面のうち該基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ結晶面、該Z結晶面の面間隔を $z$ とし、該エピタキシャル強誘電体薄膜の構成材料のバルク状態でのZ結晶面の面間隔を $z_0$ としたとき、

$$z / z_0 > 1.003$$

であり、かつ、該Z結晶面に垂直な該エピタキシャル強誘電体薄膜の結晶面の一つをX結晶面、該X結晶面の面間隔を $x$ とし、該エピタキシャル強誘電体薄膜の構成材料のバルク状態でのX結晶面の面間隔を $x_0$ としたとき、

$$0.997 \leq x / x_0 \leq 1.003$$

である結晶構造を有することを特徴とする。

#### 【0011】

さらに、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記エピタキシャル強誘電体薄膜が、2～100nmの膜厚を有することを特徴とする。

また、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記基板と前記エピタキシャル強誘電体薄膜の間に、更に、少なくとも1層のバッファ層を備えた構造を有することを特徴とする。

また、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記基板または前記バッファ層の少なくとも1層が、導電性を有することを特徴とする。

#### 【0012】

また、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記エピタキシャル強誘電体薄膜の前記Z結晶面に対するX線入射角を $\theta$ とし、 $2\theta/\theta$ 法によって測定したZ結晶面の結晶配向度が、90%以上であることを特徴とする。

また、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記Z結晶面の結晶配向度が、99%以上であることを特徴とする。

#### 【0013】

また、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記エピタキシャル強誘電体薄膜が、ペロブスカイト型構造を有することを特徴とする。

また、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記エピタキシャル強誘電体薄膜が、その構成原子として少なくとも鉛 (Pb) 原子または酸素 (O) 原子を含むことを特徴とする。

#### 【0014】

また、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記エピタキシャル強誘電体薄膜が、正方晶系の結晶構造を有し、かつそのZ結晶面が(001)面であることを特徴とする。

また、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記エピタキシャル強誘電体薄膜が、菱面体晶系の結晶構造を有し、かつそのZ結晶面が(111)面であることを特徴とする。

また、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記エピタキシャル強誘電体薄膜が、六方晶系の結晶構造を有し、かつそのZ結晶面が(0001)面であることを特徴とする。

また、本発明に係る前記強誘電体薄膜素子は、前記エピタキシャル強誘電体薄膜が、斜方晶系の結晶構造を有し、かつそのZ結晶面が(011)面であることを特徴とする。

#### 【0015】

さらに、本発明に係る強誘電体薄膜素子の製造方法は、前記強誘電体薄膜素子の製造方法であって、前記エピタキシャル強誘電体薄膜をスパッタリングにより成膜することを特徴とする。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の強誘電体薄膜素子は、少なくとも基板と、基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体薄膜とを備えた構造を有する。

本発明の強誘電体薄膜素子の基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体薄膜は、単結晶もしくは結晶配向性を有する強誘電体薄膜である。

#### 【0017】

このエピタキシャル強誘電体薄膜は、その結晶面のうち基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ結晶面とし、Z結晶面の面間隔を $z$ 、エピタキシャル強誘電体薄膜の構成材料のバルク状態でのZ結晶面の面間隔を $z_0$ としたときに、 $z / z_0 > 1.003$  の関係を満たす。本発明の強誘電体薄膜素子の基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体薄膜は、好ましくは、 $z / z_0 > 1.004$  の、より好ましくは、 $z / z_0 > 1.005$  の関係を満たす。

上記  $z / z_0 > 1.003$  の関係を満たす場合、エピタキシャル強誘電体薄膜は、2~100nmのような膜厚であっても自発分極を大きくすることが可能である。

#### 【0018】

また、 $z / z_0$  の値の上限値は特に限定されないが、一般的には、 $z / z_0$  は1.050以下、好ましくは1.020以下、より好ましくは1.010以下



である。 $z / z_0$  の値の上限値を 1.050 以下とすると、結晶性の良いエピタキシャル薄膜を容易に形成することが可能である。

#### 【0019】

さらに、本発明の強誘電体薄膜素子の基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体薄膜は、前記 Z 結晶面に垂直な結晶面のうち一つの結晶面を X 結晶面、X 結晶面の面間隔を  $x$  とし、エピタキシャル強誘電体薄膜の構成材料のバルク状態での X 結晶面の面間隔を  $x_0$  としたときに、 $0.997 \leq x / x_0 \leq 1.003$  の関係を満たす。

本発明の強誘電体薄膜素子の基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体薄膜は、好ましくは、 $0.998 \leq x / x_0 \leq 1.002$  の、より好ましくは、 $0.999 \leq x / x_0 \leq 1.001$  の関係を満たす。

#### 【0020】

上記関係を満たす場合、エピタキシャル強誘電体薄膜面内の基板面方向に加わる応力が小さく、エピタキシャル強誘電体薄膜の残留分極やエピタキシャル強誘電体薄膜の耐疲労特性の劣化がなく、膜剥がれのしない強誘電体薄膜素子が得られる。

以下、このような強誘電体素子を実現するために求められる具体的な発明の実施形態について説明する。

#### 【0021】

エピタキシャル強誘電体薄膜の構成材料は特には限定されず、強誘電性を有するものから適宜選択することができる。例えば、 $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{YMnO}_3$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $(\text{Sr}, \text{Ba})\text{NbO}_3$ などを挙げることができる。常温で強誘電特性の大きな材料としては、一般に PZT に代表される鉛系のペロブスカイト型酸化物材料を挙げることができる。さらに上記主成分に、例えば、La ドープ  $\text{PZT}[(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3]$  (PLZT と表すことがある) のように、La などの微量の元素をドーピングした組成物であっても良い。

#### 【0022】

本発明の強誘電体薄膜素子を作製するのに用いることのできる基板は、上層に強誘電体薄膜をエピタキシャルに成膜できる単結晶体であることが好ましい。好

ましい基板として、例えば、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Si}$ などの単結晶基板を挙げることができる。特に、一般的に優れた強誘電体特性を示す鉛系のPZT等に格子定数の近い、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Pt}$ 等が好ましい。

例えば、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{MgO}$ の単結晶体は、立方晶系の結晶構造を有している。これらのバルク状態の結晶のa軸の格子定数は、室温で、それぞれ、 $3.905 \text{ \AA}$ 、 $3.907 \text{ \AA}$ 、 $3.923 \text{ \AA}$ 、 $4.211 \text{ \AA}$ である。上記材料から(100)面が基板表面となるように作製した単結晶基板上に、正方晶系の結晶構造を有しPZT薄膜のZ結晶面が(001)面となるようにエピタキシャル強誘電体薄膜を形成する場合、強誘電体薄膜の構成材料としては、例えば、結晶系が正方晶系であり、バルク状態でのa軸の格子定数が室温において $4.036 \text{ \AA}$ である $\text{Zr}:\text{Ti}=52:48$ の組成を有するPZTが好ましい。

#### 【0023】

また、基板とエピタキシャル強誘電体薄膜との間にバッファ層を介することも優れた単結晶もしくは結晶配向性を有するエピタキシャル強誘電体薄膜を得るための有効な方法である。バッファ層の層厚は、特に限定されないが、バッファ層が高い結晶性を有することが好ましいため、通常、 $0.5 \text{ nm}$ 以上であり、好ましくは $1 \text{ nm}$ 以上、より好ましくは $2 \text{ nm}$ 以上である。また、強誘電体素子の特性を阻害しない程度の厚さが好ましく、通常、バッファ層の層厚は、 $100 \text{ nm}$ 以下であり、好ましくは $50 \text{ nm}$ 以下、より好ましくは $10 \text{ nm}$ 以下である。例えば、 $\text{Pt}$ 基板上にPZTを構成材料とするエピタキシャル強誘電体薄膜を形成する場合、バッファ層として $2 \text{ nm} \sim 10 \text{ nm}$ の層厚の $\text{PbTiO}_3$ 層を形成し、このバッファ層の上にエピタキシャル強誘電体薄膜を形成すると、更に良質の単結晶のエピタキシャル強誘電体薄膜を得ることが出来る。これはPZTを構成材料とするエピタキシャル強誘電体薄膜の初期成長過程では $\text{Zr}$ より $\text{Ti}$ がリッチである方が、単結晶のエピタキシャル成長を制御しやすいためであると推定されている。

#### 【0024】

さらに、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}$ など、PZTとの格子定数の差が大きい材料から製造された基板上に単結晶または結晶配向性を有するエピタキシャル強誘電体薄膜を得るためにバッファ層を利用することも有効である。例えば、 $\text{Si}(100)$ 基板上にイ

ットリア安定化酸化ジルコニウム (YSZと表すことがある) の (100) 面を基板面に平行にエピタキシャル成長させ、さらにその上に Pt (111) をエピタキシャル成長させた基板の上に、 $\text{PbTiO}_3(111)$  を構成材料とするバッファ層を介して  $\text{PZT}(111)$  を構成材料とするエピタキシャル強誘電体薄膜を形成させることにより更に良質の単結晶のエピタキシャル強誘電体薄膜を得ることができる。これは YSZ の a 軸の格子定数  $5.16 \text{ \AA}$  に対し、立方晶の Pt (111) の結晶面に垂直な結晶面を (-110) 面とした場合、この面間隔が  $5.55 \text{ \AA}$  と比較的 YSZ の (100) 面の面間隔に近いためであると推察される。

#### 【0025】

また、ステンレスやガラス製の基板のような配向性のない基板であっても、バッファ層を利用して単結晶もしくは結晶配向性を有する強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させることが可能である。例えば、Pt は [111] に自然配向する性質をもつため、例えば、ガラス基板上に Pt 膜を成膜すると、基板表面に平行な結晶面が (111) 面である高配向膜を形成することができる。この上に  $\text{PbTiO}_3(111)$  のバッファ層を介して  $\text{PZT}(111)$  のエピタキシャル強誘電体薄膜を成長させることができる。

以上述べたように、バッファ層の利用は単結晶もしくは結晶配向性を有するエピタキシャル強誘電体薄膜を得るのに有効な方法である。

#### 【0026】

また、エピタキシャル強誘電体薄膜を不揮発性メモリ等の記憶媒体として利用する際は、エピタキシャル強誘電体薄膜の上下に電極が必要となる。このため、強誘電体薄膜素子を構成する基板またはバッファ層の少なくとも一層が導電性であることが望ましい。

電極材料としては、Pt や Au が利用されるのが一般的であるが、その他、Cr、Ru、Ir などでも良く、また  $\text{SrRuO}_3$  や  $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  などの酸化物系の電極材料を用いても良い。また、Pt/Ti などのように電極の密着性やオーミック接合を目的とした多層構造の電極材料であってもよい。電極として用いる導電性材料は、比抵抗が  $0.01 \Omega \cdot \text{cm}$  以下であることが好ましい。

#### 【0027】

次に本発明の強誘電体薄膜素子の具体的な層構成の例を列挙する。

本発明の強誘電体薄膜素子は、少なくとも基板と、基板上にエピタキシャルに形成された単結晶または結晶配向性を有するエピタキシャル強誘電体薄膜を備えた構造を有するものであるが、不揮発性メモリなどの電子デバイスに用いる場合は、エピタキシャル強誘電体薄膜の上下に電極が必要となる場合が多い。このため、構成の表示は、上部電極//強誘電体薄膜//バッファ層//基板とし、基板またはバッファ層が、導電性を有する層であるときはアンダーラインを付した。しかし、例えば、強誘電体ゲート・トランジスタのように、バッファ層として必ずしも導電性を有する層を必要としないデバイスに強誘電体薄膜素子を利用する場合は、この限りではない。また、これらの層のうち、少なくともエピタキシャル強誘電体薄膜はその下層膜とエピタキシャルの関係にある。

【0028】

- 例 1 Pt//PZT(001)/PbTiO<sub>3</sub>(001) //Pt(100)/MgO(100)//Si(100)
- 例 2 Pt//PZT(001)/PbTiO<sub>3</sub>(001) //Pt(100)/SrTiO<sub>3</sub>(100)//Si(100)
- 例 3 Au//PZT(001) // (La, Sr)TiO<sub>3</sub>(100)/Si(100) /SiO<sub>2</sub> //Si(100)
- 例 4 Pt//PZT(001)/ PbTiO<sub>3</sub>(001) //Pt(100)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)//Si(100)
- 例 5 Pt//PZT(111)/ PbTiO<sub>3</sub>(111) //Pt(111)/YSZ(100)/Zr//Si(100)
- 例 6 Ag//PZT(001)/BaTiO<sub>3</sub>(001) //Pt(100)/LaAlO<sub>3</sub>(100)//Si(100)
- 例 7 Au//PZT(001)/ PbTiO<sub>3</sub>(001) //Pt(100)/YSZ(111)/SiO<sub>2</sub>//Si(111)
- 例 8 Au//PZT(001) // (La, Sr)TiO<sub>3</sub>(100)/YSZ(111)//Si(111)
- 例 9 Pt//PZT(111)/ PbTiO<sub>3</sub>(111) //Pt(111)/YSZ(100)//Si(100)
- 例 10 Pt//PZT(111)// Pt(111)//Glass
- 例 11 Pt//PZT(111)// Pt(111)//SUS
- 例 12 Pt//PZT(111)/ PbTiO<sub>3</sub>(111) //Pt(111) /MgO(111)//Si(100)
- 例 13 Au//PZT(001) // SrRuO<sub>3</sub>(001) //Si(100)
- 例 14 Au//PZT(001)/ PbTiO<sub>3</sub>(001) //Pt(100)/MgO(100)
- 例 15 Au//PZT(001)/ PbTiO<sub>3</sub>(001) //Pt(100)//SrTiO(100)
- 例 16 Pt//PZT(001) // (La, Sr)TiO<sub>3</sub>(100)
- 例 17 Au//PZT(001)/ PbTiO<sub>3</sub>(001) //Pt(100)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100)

例 18 Pt//PZT(001)//Ir(100)/ZrN(100)//Si(100)

例 19 Pt// YMnO<sub>3</sub>(0001)/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(111)//Si(111)

例 20 Pt// PbZrO<sub>3</sub>(101) // (La, Sr)TiO<sub>3</sub> (100)

### 【0029】

上記具体例として、エピタキシャル強誘電体薄膜の構成材料がPZTであるものを中心に例示したが、上記強誘電体薄膜の構成材料が、例えば、LaドーピングPZTのように、Laなどの微量の元素をドーピングした組成物であっても良い。また強誘電体薄膜の構成材料が鉛系ではなく、例えば、BaTiO<sub>3</sub>、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>等の非鉛系強誘電体材料であってもよい。

### 【0030】

次に本発明の強誘電体薄膜素子は、基板上に強誘電体薄膜をエピタキシャルに形成することにより作製することができる。本発明の強誘電体薄膜素子のエピタキシャル強誘電体薄膜は、スパッタリング法、ゾル・ゲル法、有機金属気相成長法（MOCVD法と表すことがある）、蒸着法、レーザーアブレーション法などの方法によって形成することができる。成膜条件は各成膜方法や用いる強誘電体材料により様々であり、適宜適切な条件を定めればよい。

### 【0031】

本発明の強誘電体薄膜素子のエピタキシャル強誘電体薄膜の成膜方法としては、スパッタリング法が特に好ましい。これは、スパッタリング法の場合、本発明で定義した結晶構造を有する、結晶性の良いエピタキシャル強誘電体薄膜を容易に形成することができるためである。例えば、Pt(100)膜上にエピタキシャル成長したPZT(001)薄膜の場合、その結晶配向度が90%以上になると、基板面に平行な方向に存在するエピタキシャル強誘電体薄膜のZ結晶面である(001)面の面間隔 $z$ とバルク状態でのPZTのZ結晶面である(001)面の面間隔 $z_0$ との比  $z / z_0$  が 1.003 より大きくなり、Z結晶面に垂直な方向に存在するエピタキシャル強誘電体薄膜のX結晶面である(100)面の面間隔 $x$ とバルク状態でのPZTのX結晶面である(100)面の面間隔 $x_0$ との比  $x / x_0$  が、 $0.997 \leq x / x_0 \leq 1.003$  になる。さらにその結晶配向度が高くなると、前述のエピタキシャル強誘電体薄膜とバルクの(100)面の面間隔の比  $x / x_0$  は1に近くなる。

## 【0032】

本発明において、結晶配向度とは、X線測定においてエピタキシャル強誘電体薄膜のZ結晶面に対するX線入射角を $\theta$ とし、 $2\theta/\theta$ 法によって測定したすべての反射ピーク強度に対するエピタキシャル強誘電体薄膜のZ面すべての反射ピーク強度の割合を指す。例えば、正方晶の(001)面の結晶配向エピタキシャル強誘電体薄膜では、 $2\theta/\theta$ 法で測定したエピタキシャル強誘電体薄膜のX線回折パターンにおいて、観測されたすべての反射ピーク強度の和に対する、(00L)面 ( $L=1, 2, 3 \dots n$ ) に帰属されるすべての反射ピーク強度の和の割合をいう。

## 【0033】

また、本発明の強誘電体薄膜素子のエピタキシャル強誘電体薄膜の膜厚は、2nm~100nmであることが好ましい。エピタキシャル強誘電体薄膜の強誘電性は結晶格子の骨格と原子の配置とに依存して発現するため、膜厚は、通常2nm以上、好ましくは5nm以上である。

一方、本発明の強誘電体薄膜素子を強誘電体メモリ等の高集積化デバイスに用いる場合、高集積化にはエピタキシャル強誘電体薄膜の薄膜化が有効であり、かつ低電圧駆動にも適しているところから、これらの分野における用途を目的とする場合には、エピタキシャル強誘電体薄膜の膜厚を100nm以下とするのが好ましい。

## 【0034】

更に本発明の強誘電体薄膜素子は、例えば、以下のようにエピタキシャル強誘電体薄膜の結晶系と面方位を制御することで、強誘電体薄膜素子の特性劣化がなく、かつ、強誘電体薄膜の自発分極が大きく、薄膜化に適したものとすることができる。

## 【0035】

結晶系が正方晶のエピタキシャル強誘電体薄膜の場合、エピタキシャル強誘電体薄膜の自発分極方向は[001]である。このため、エピタキシャル強誘電体薄膜の(001)面の面間隔が、バルク状態の(001)面の面間隔より長くなると自発分極の値が大きくなる。従って、結晶系が正方晶の場合は、Z結晶面が(001)面であるものが好ましい。

**【0036】**

一方、結晶系が菱面体晶系のエピタキシャル強誘電体薄膜の場合、エピタキシャル強誘電体薄膜の自発分極方向は[111]である。このため、強誘電体薄膜の(111)面の面間隔がバルク状態の(111)面の面間隔より長くなると自発分極の値が大きくなる。従って、菱面体晶系のエピタキシャル強誘電体薄膜の場合は、Z結晶面が(111)面であるものが好ましい。

**【0037】**

同様に、結晶系が六方晶系のエピタキシャル強誘電体薄膜の場合、エピタキシャル強誘電体薄膜の自発分極方向は[0001]である。このため、エピタキシャル強誘電体薄膜の(0001)面の面間隔がバルク状態の結晶の(0001)面の面間隔より長くなると自発分極の値が大きくなる。従って、六方晶系のエピタキシャル強誘電体薄膜の場合は、Z結晶面が(0001)面であるものが好ましい。

**【0038】**

さらに同様に、結晶系が斜方晶系のエピタキシャル強誘電体薄膜の場合、エピタキシャル強誘電体薄膜の自発分極方向は[011]である。このため、エピタキシャル強誘電体薄膜の(011)面の面間隔がバルク状態の結晶の(011)面の面間隔より長くなると自発分極の値が大きくなる。従って、斜方晶系のエピタキシャル強誘電体薄膜の場合は、Z結晶面が(011)面であるものが好ましい。

**【0039】**

なお、六方晶系に関しては、一般的に結晶面の指数表記で利用されるミラー指数(hkl)ではなく、六方晶系でよく利用されるブラベ=ミラー指数(hikl)で表記した。

**【0040】****【実施例】**

以下、本発明の強誘電体薄膜素子およびその製造方法について、図面を参照しながら、実施例に基づき詳細に説明する。なお、下記実施例および比較例における  $z/z_0$ 、 $x/x_0$  および結晶配向度の調整は、エピタキシャル強誘電体の成膜条件（スパッタ電力、成膜温度、冷却速度、スパッタガス圧、スパッタガス種、ターゲットと基板間の距離、ターゲット密度など）を調整して行った。

## 【0041】

## 《実施例1》

電極を兼ねた $(\text{La}_{0.038}, \text{Sr}_{0.962})\text{TiO}_3$  (100) (単結晶生成基板) 基板上に、エピタキシャル強誘電体薄膜として、70nmの膜厚を有するPZT薄膜をRFマグネトロン方式のスパッタ装置を用いてエピタキシャル成長させ誘電体薄膜素子を作製した。エピタキシャル強誘電体薄膜であるPZT薄膜の組成は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}, \text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ とした。このようにして作製した強誘電体薄膜素子のPZT薄膜の単結晶性をXRDにより測定した。その結果を図1に示す。図1に示した結果から、PZT薄膜の結晶構造は正方晶であり、Z結晶面は(001)面であり、その結晶配向度は100%であることを確認した。

## 【0042】

また、Z結晶面の法線軸に垂直である[010]から電子線を入射してPZT薄膜の電子線回折を行った。その結果を図2に示す。図2の結果から、上記PZT薄膜は、膜成長面を(001)面とした単結晶構造を有することを確認した。

## 【0043】

次に上記PZT薄膜の基板水平面のXRD- $2\theta/\theta$ 測定で得られたPZT薄膜の(004)面の回折ピークと、PZT薄膜の基板垂直面のXRD- $2\theta/\chi/\phi$ 測定により得られたPZT薄膜の(400)面の回折ピークからa軸とc軸の格子定数を算出した。

測定は、(株)理学電機のX線回折装置Rint-Inplane (商品名)を用いて、X線出力が40kV・50mA、受光側と検出側のスリットが $0.5^\circ$ の条件で行った。

その結果、 $a = 4.041 \text{ \AA}$ 、 $c = 4.162 \text{ \AA}$ となった。 $\text{Zr}:\text{Ti} = 52:48$ の組成を有するPZTの正方晶バルクセラミックスの文献(JCPDS-330784)に記載の格子定数は $a_0 = 4.036 \text{ \AA}$ 、 $c_0 = 4.146 \text{ \AA}$ であり、 $z/z_0 = c/c_0 = 1.0039$ 、 $x/x_0 = a/a_0 = 1.0012$ であった。

## 【0044】

このようにして得られた強誘電体薄膜素子上に直径 $100 \mu\phi$ のPtパターンをスパッタリングにより成膜して上部電極とし、下部電極を $(\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ として、ソーヤ・タワー回路を用いて強誘電体薄膜素子の強誘電性を評価した。その結果、自発分極 $P_s = 100 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、残留分極 $P_r = 45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となった。また、強誘電体薄



膜素子のPtパターンの10箇所疲労特性試験を行った。評価条件は、印加電圧±5V、評価温度70℃、周波数1kHz、書き込み回数 $10^7$ 回とした。その結果、評価した10箇所すべてにおいて不良素子は確認されなかった。

得られた結果を纏め、表1に示した。

#### 【0045】

##### 《実施例2》

電極を兼ねた( $\text{La}_{0.038}\text{Sr}_{0.962}\text{TiO}_3$  (100) (単結晶生成基板) 基板上に、エピタキシャル強誘電体薄膜として、70nmの膜厚を有するPZT薄膜をRFマグネトロン方式のスパッタ装置を用いてエピタキシャル成長させ強誘電体薄膜素子を作製した。エピタキシャル強誘電体薄膜であるPZT薄膜の組成は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ とした。このようにして作製した強誘電体薄膜素子のPZT薄膜の単結晶性をXRDにより測定した。その結果、PZT薄膜の結晶構造は正方晶であり、Z結晶面は(001)であり、その結晶配向度は90%であることを確認した。

#### 【0046】

また、Z結晶面の法線軸に垂直である[010]から電子線を入射してPZT薄膜の電子線回折を行った。その結果、PZT薄膜は膜成長面を(001)面とした単結晶構造を有することを確認した。

#### 【0047】

次にPZT薄膜の基板水平面のXRD- $2\theta/\theta$ 測定で得られたPZT薄膜の(004)面の回折ピークと、PZT薄膜の基板垂直面のXRD- $2\theta/\phi$ 測定により得られたPZT薄膜の(400)面の回折ピークからPZT薄膜のa軸とc軸の格子定数を算出した。その結果、 $a = 4.034\text{\AA}$ 、 $c = 4.163\text{\AA}$ となり、 $z/z_0 = c/c_0 = 1.0042$ 、 $x/x_0 = a/a_0 = 0.9995$ であった。

#### 【0048】

このようにして得られた強誘電体薄膜素子上に直径 $100\mu\phi$ のPtパターンをスパッタリングにより成膜して上部電極とし、下部電極を( $\text{La}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ として、強誘電体薄膜素子の強誘電性を評価した。その結果、自発分極 $P_s = 90\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、残留分極 $P_r = 40\mu\text{C}/\text{cm}^2$ となった。また、強誘電体薄膜素子のPtパターンの10箇所疲労特性試験を行った。その結果、評価した10箇所すべてにおいて不良素子は確

認められなかった。

得られた結果を纏め、表1に示した。

#### 【0049】

##### 《実施例3》

基板を鏡面研磨した15mm角のSi(100)とし、まず、この表面をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAHと表すことがある) (関東化学製)で室温下10分間エッチングし、純水洗浄後、アセトン蒸気浴で洗浄した。次に、この基板上にRFマグネトロン方式のスパッタリング装置を用いて基板温度800℃で10nmの膜厚を有するYSZ薄膜を成膜した。成膜後のXRD測定の結果、YSZ薄膜は[100]方向の結晶配向度が99%以上であることを確認した。次に下部電極としてPtを基板温度600℃で100nmスパッタリング成膜した。成膜後のXRD測定の結果、Ptは[111]方向の結晶配向度が97%以上であることを確認した。さらに、ここまでの積層膜上にバッファ層として  $[\text{PbTiO}_3]$  (PTと表すことがある) をRFマグネトロン方式のスパッタリング装置を用いて、基板温度600℃で7nm成膜した。成膜後のXRD測定の結果、PTも[111]方向の結晶配向度が94%以上であることを確認した。次にエピタキシャル強誘電体薄膜としてPZT薄膜をRFマグネトロン方式のスパッタリング装置を用いて85nm成膜した。このようにして作製した強誘電体薄膜素子のPZT薄膜の単結晶性をXRDにより測定した。その結果、PZT薄膜の結晶構造は菱面体晶であり、Z結晶面は(111)面であり、その結晶配向度は92%であることを確認した。PZT薄膜の組成は $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.58}, \text{Ti}_{0.42})\text{O}_3$ とした。

#### 【0050】

次に上記PZT薄膜の基板水平面のXRD-  $2\theta/\theta$  測定で得られたPZT薄膜の(222)面の回折ピークと、PZT薄膜の基板垂直面のXRD-  $2\theta/\chi/\phi$  測定により得られたPZT薄膜の(-220)面の回折ピークから、菱面体晶PZT薄膜のZ結晶面である(222)面の面間隔、および、Z結晶面に垂直な結晶面である(-220)面の面間隔を算出した。その結果、 $d(222) = 1.186 \text{ \AA}$ 、 $d(-220) = 1.433 \text{ \AA}$ であった。 $\text{Zr}/\text{Ti} = 58/42$ のPZT菱面体晶のバルクセラミックスの文献(JCPDS-732022)に記載の面間隔は $d_0(222) = 1.1821 \text{ \AA}$ 、 $d_0(-220) = 1.4346 \text{ \AA}$ であり、 $z/z_0 = d(222)/d_0(222) = 1.0035$ 、 $x/x_0 = d(-220)/d_0(-220) = 0.9987$ であった。

## 【0051】

このようにして得られた強誘電体薄膜素子上に直径 $100\mu\phi$ のAuパターンをスパッタリングにより成膜して上部電極とし、下部電極をPtとして、ソーヤ・タワー回路を用いて強誘電体薄膜素子の強誘電性を評価した。その結果、自発分極 $P_s=80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、残留分極 $P_r=35\mu\text{C}/\text{cm}^2$ となった。また、強誘電体薄膜素子のAuパターンの10箇所での疲労特性試験を行った。評価条件は、印加電圧 $\pm 5\text{V}$ 、評価温度 $70^\circ\text{C}$ 、周波数 $1\text{kHz}$ 、書き込み回数 $10^7$ 回とした。その結果、評価した10箇所すべてにおいて不良素子は確認されなかった。

得られた結果を纏め、表1に示した。

## 【0052】

## 《比較例1～3》

基板上へエピタキシャル強誘電体薄膜としてPZT薄膜をRFマグネトロン方式のスパッタ装置を用いてエピタキシャル成長させる際に、成膜条件を各々調整して $z/z_0$ 、 $x/x_0$ および結晶配向度の調整をした以外は実施例1と同様にし、強誘電体薄膜素子を作製し、評価を行った。得られた結果を表1に示す。

## 【0053】

【表1】

	$z/z_0$	$x/x_0$	結晶 配向度(%)	$P_s$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	$P_r$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	疲労特性 (不良/全素子)
実施例1	1.0039	1.0012	100	100	45	0/10
実施例2	1.0042	0.9995	90	90	40	0/10
実施例3	1.0035	0.9987	92	80	35	0/10
比較例1	1.0005	1.0022	95	70	28	0/10
比較例2	1.0061	0.9922	99	100	35	5/10
比較例3	1.0036	0.9968	80	75	30	3/10

## 【0054】

表1に示した結果から、本発明の実施例1～3の強誘電体薄膜素子のすべてのエピタキシャル強誘電体薄膜において、 $z/z_0 > 1.003$ であり、かつ、 $0.997 \leq x/x_0 \leq 1.003$ であった。また、実施例の強誘電体薄膜素子のエピタキシャル強誘電体薄膜は、その結晶配向度が90%以上であり、自発分極 $P_s=80\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上、残留分極 $P_r=35\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以上であった。さらに、強誘電体

薄膜素子の疲労特性は $10^7$ 回をクリアした。

【0055】

これに対し、比較例1の強誘電体薄膜素子のエピタキシャル強誘電体薄膜は $z/z_0 \leq 1.003$ であり、この強誘電体薄膜素子は、疲労特性は $10^7$ 回をクリアしたものの、自発分極は $P_s=70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、残留分極は $P_r=28 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と強誘電性が低かった。また、比較例2の強誘電体薄膜素子のエピタキシャル強誘電体薄膜は $x/x_0 < 0.997$ であり、この強誘電体薄膜素子は、強誘電性が高かったものの、疲労特性が $10^7$ 回をクリアすることができないものが見られた。さらに、比較例3の強誘電体薄膜素子のエピタキシャル強誘電体薄膜は、 $x/x_0 < 0.997$ となり、結晶配向度が90%に満たず、自発分極が $P_s=75 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、残留分極が $P_r=30 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と強誘電性が低く、さらに疲労特性が $10^7$ 回をクリアできないものが見られた。

【0056】

【発明の効果】

以上、詳細に説明したように、本発明によれば、強誘電体薄膜素子の特性の劣化がない、自発分極の大きな、薄膜化に適した強誘電体薄膜素子を得ることが出来る。

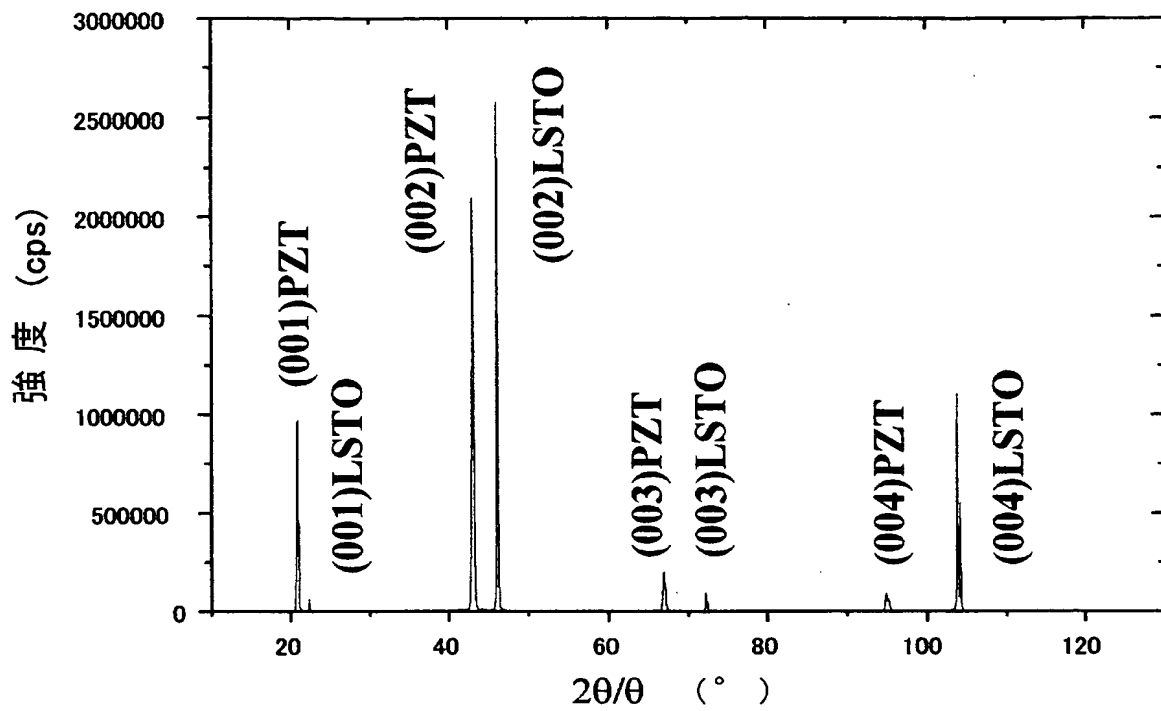
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1の強誘電体薄膜素子のPZT薄膜のXRDパターン。

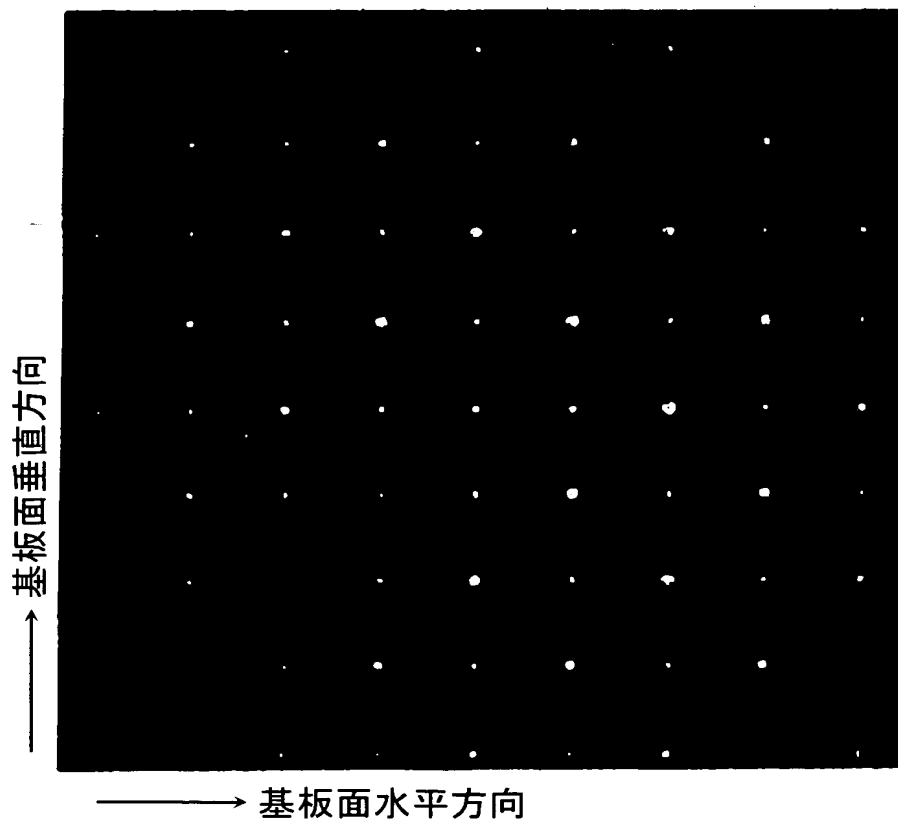
【図2】 本発明の実施例1の強誘電体薄膜素子のPZT薄膜の電子線回折像。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 特性の劣化がない、自発分極の大きな、薄膜化に適した強誘電体薄膜素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも、基板と該基板上に形成されたエピタキシャル強誘電体薄膜とを備えた構造を有する強誘電体薄膜素子において、該エピタキシャル強誘電体薄膜が、該エピタキシャル強誘電体薄膜の結晶面のうち該基板表面の結晶面に平行な結晶面をZ結晶面、該Z結晶面の面間隔を $z$ とし、該エピタキシャル強誘電体薄膜の構成材料のバルク状態でのZ結晶面の間隔を $z_0$ としたとき、

$$z / z_0 > 1.003$$

であり、かつ、該Z結晶面に垂直な該エピタキシャル強誘電体薄膜の結晶面の一つの結晶面をX結晶面、該X結晶面の面間隔を $x$ とし、該エピタキシャル強誘電体薄膜の構成材料のバルク状態でのX結晶面の面間隔を $x_0$ としたとき、

$$0.997 \leq x / x_0 \leq 1.003$$

である結晶構造を有することを特徴とする強誘電体薄膜素子。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 3 1 6 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号  
氏 名 キヤノン株式会社